

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 08636

(54)

Plaque photolithographique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). B 41 N 1/08; G 03 C 1/02.

(22)

Date de dépôt 24 mars 1978, à 13 h 46 mn.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique
le 28 mars 1977, n. 782.174 au nom de Joseph F. Myers.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 27-10-1978.

(71)

Déposant : Société dite : MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : S.A. Fedit-Loriot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

La présente invention concerne l'impression lithographique et vise plus particulièrement une feuille réceptrice photolithographique où l'image est obtenue notamment par un procédé de transfert par diffusion de sel d'argent.

5 Des plaques pour l'impression graphique planes sont en général constituées d'un substrat portant un revêtement hydrophile, les zones oléophiles pour l'image ou zones réceptrices à l'encre étant produites par la suite directement sur la surface hydrophile. On peut utiliser divers produits photosensibles pour
10 préparer de telles zones d'image, par exemple des résines diazotiques, des émulsions d'halogénure d'argent, des esters de l'acide cinnamique, etc...

Un procédé utilisable, suivant l'invention, implique la préparation d'images photographiques d'argent suivant les principes de transfert par diffusion qui sont généralement bien connus de l'homme de l'art. De façon typique, on met en contact une émulsion d'halogénure d'argent exposée pour former une image,
15 avec une composition traitante contenant un agent de développement qui réduit l'halogénure d'argent exposé en argent dans l'émulsion, et un solvant pour l'halogénure d'argent qui
20 est capable de former un complexe soluble d'argent avec l'halogénure d'argent non exposé. On transfère alors ce complexe d'argent formant une image sur une couche superposée réceptrice à l'argent où il est réduit en argent métallique pour former à sa
25 surface une image par transfert d'argent.

On peut appliquer le procédé de transfert par diffusion à la photolithographie en utilisant un produit hydrophile comme couche réceptrice à l'argent (pour former le fond de la plaque d'impression). On utilise ensuite l'image d'argent pour former
30 une surface d'impression réceptrice à l'encre sur le fond hydrophile. Dans un tel système, la couche hydrophile réceptrice à l'argent de la feuille réceptrice contient des noyaux précipitant l'argent répartis dans un véhicule ou matrice macroscopiquement continu. Une telle matrice particulièrement avantageuse est la silice colloïdale, l'argent étant déposé sur la surface de silice
35 pour former les zones d'image réceptrices à l'encre de la plaque. On peut ensuite traiter chimiquement les zones d'image d'argent pour les rendre oléophiles, c'est-à-dire réceptrices à l'encre.

On utilise classiquement la silice pour former le fond, c'est-à-dire les zones hydrophiles des plaques d'impression, car la silice a un pouvoir hydrophile maximal. La plupart des produits organiques sont moins hydrophiles que la silice et donnent
5 une plaque d'impression dont le fond peut avoir tendance à mousser ou être plus récepteur à l'encre que lorsqu'on utilise de la silice. Le brevet américain N° 3.055.295 décrit l'utilisation de silice associée à des polymères et à un durcisseur, pour la fabrication de plaques d'impression. Le brevet américain N°
10 3.736.872 améliore le procédé précédent grâce à l'utilisation de polymères auto-durcisseurs, et le brevet américain N° 3.922.441 discute l'utilité de silice positivement chargée dans des plaques d'impression. Une grande amélioration est apportée à l'art antérieur dans la demande de brevet N° 504.244 déposée aux U.S.A. au
15 nom de Boston et autres, qui décrit l'utilisation de particules de silice de différente taille pour obtenir des caractéristiques optimales de reproduction et de solidité sans qu'il soit nécessaire d'ajouter à la couche des polymères organiques.

Dans les plaques d'impression décrites ci-dessus, on a
20 cherché principalement à améliorer la surface hydrophile et l'adhérence de l'argent à cette surface en s'intéressant peu ou pas, du tout au mode d'ancrage de la couche de silice hydrophile sur son support. Suivant l'invention, l'incorporation de dioxyde de titane dans une couche d'ancrage permet d'augmenter considérablement la durée de vie de la plaque d'impression dans une presse
25 grâce à l'adhérence accrue de la couche de silice hydrophile au support de la plaque.

L'invention a pour objet une feuille réceptrice photolithographique à surface hydrophile comprenant un support enduit
30 d'une couche d'ancrage, la couche d'ancrage comprenant du dioxyde de titane cristallin rutile traité en surface par un oxyde de façon à former un revêtement représentant au moins environ 10% du poids de dioxyde de titane, la majeure proportion de ce revêtement étant de l'oxyde de silicium, et une couche de silice
35 colloïdale hydrophile sur la couche d'ancrage.

La couche d'ancrage de dioxyde de titane ainsi traitée permet une excellente adhérence à la couche de silice, ce qui donne une longue durée de vie à une plaque lithographique préparée avec cette feuille réceptrice.

Lorsqu'on utilise, pour couche hydrophile, des silices colloïdes pour la fabrication de plaques d'impression graphique plane, on peut bien sûr enduire directement un substrat, par exemple en polyester, avec la solution de silice, et sécher. Mais
5 lors du traitement ultérieur classique, l'adhérence de la couche de silice à la pellicule de polyester est si faible, qu'une grande proportion de silice peut facilement se détacher du support. Il est donc absolument nécessaire d'améliorer l'adhérence de la surface de silice hydrophile. Le brevet américain N° 3.914.125
10 décrit l'utilisation d'une couche adhésive pour ancrer la couche de silice hydrophile au substrat de polyester. Suivant le procédé décrit dans ce brevet, on enduit un substrat d'une couche adhésive qui est une solution contenant une résine d'acétate et de chlorure de vinyle et un pigment de dioxyde de titane dans la proportion
15 de 2,65 parties pondérales de dioxyde de titane par partie pondérale de résine. Un tel procédé augmente de façon notable l'adhérence de la couche de silice colloïdale au substrat. Suivant l'invention, on peut augmenter de façon considérable ce degré d'adhérence par le choix du pigment de dioxyde de titane.

20 Les pigments de dioxyde de titane sont des poudres blanches, inodores, inertes, non toxiques, insolubles dans la plupart des solvants si ce n'est les acides fluorhydrique et sulfurique concentré. Il existe deux formes cristallines de dioxyde de titane qui sont commercialement importantes, l'anatase et la rutil.
25 le. La plupart des pigments actuels de dioxyde de titane sont constitués d'une base cristalline de la forme rutil qui est revêtue d'une couche d'hydroxyde, en général d'aluminium, de silicium ou de titane. On peut obtenir ces revêtements à la surface des particules cristallines de dioxyde de titane en ajoutant des
30 solutions de composés tels que le silicate de sodium à une dispersion aqueuse du pigment, l'hydroxyde se formant par neutralisation. Il y a habituellement un mélange de deux ou plus de deux oxydes (hydroxydes), en général de l'alumine, de la silice et de l'oxyde de titane. Les pigments subissant rarement des températures supérieures à 160°C durant des traitements ultérieurs,
35 leur revêtement de surface est totalement hydraté et de nature amorphe plutôt que cristalline. Le revêtement a en général une épaisseur de 40 à 50 Angströms environ. Il est transparent.

Un dioxyde de titane particulièrement avantageux, suivant l'invention, est celui de type cristallin rutile, dont le revêtement de surface dépasse environ 10% en poids des particules, et mieux environ 15%, et qui comprend l'oxyde de silicium comme principal ingrédient. Dans le tableau suivant, sont répertoriés divers dioxydes de titane avec leur revêtement d'oxyde et l'adhérence correspondante d'une couche hydrophile sus-jacente de silice colloïdale.

T A B L E A U 1

10	Produit (1)	Pourcentage pondéral de TiO_2	Oxyde de surface	Adhérence d'une couche de silice(2)
	"Titanox" 2062	94	Al, Si, Zn	Mauvaise
	"Unitane" OR 342	97	Al	Mauvaise
15	"Unitane" OR 350	97	Al	Bonne
	"Unitane" OR 560	90	Al, Si	Très bonne
	"Titanox" 2030	85	Al, Si	Très bonne
	"Tronox" CR 812	90	Al, Si	Très bonne
	"Tronox" CR 813	87	Al, Si	Très bonne
20	R 931	85	Al, Si	Excellente
	"Titanox" 2131	83	Al, Si	Excellente
	"Unitane" OR 572	83-85	Al, Si	Excellente
	"Unitane" OR 573	80	Al, Si	Excellente

(1) "Titanox" est la dénomination commerciale d'un produit vendu par "National Lead Industries";
 "Unitane" est la dénomination commerciale d'un produit vendu par "American Cyanamide".
 "Tronox" est la dénomination commerciale d'un produit vendu par "Kerr. Mac Gee Chem."

(2) "R 931" est la référence d'un pigment fabriqué par "Dupont".

(2) Détermine l'utilisation dans une presse d'impression comme décrit dans l'exemple 1.

Le tableau précédent montre que la seule présence de silice dans le revêtement de surface du dioxyde de titane n'est pas suffisante pour augmenter l'adhérence, mais qu'il est nécessaire d'avoir un fort pourcentage de revêtement de surface constitué principalement par de l'oxyde de silicium.

Pour la formation des gels de silice, on émet l'hypothèse que l'étape fondamentale est la collision de deux particules de silice, ce contact étant nécessaire pour permettre la formation de liaisons siloxane qui lient irréversiblement les particules entre elles. Sans limiter l'invention à une théorie, il est vraisemblable que l'augmentation de la durée de vie de la plaque observée avec les pigments de dioxyde de titane traités par de l'oxyde de silicium, est due à la formation de liaisons siloxane, des liaisons analogues ayant peu de chance de se former avec des revêtements de surface d'oxydes d'aluminium, de zinc ou de titane.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre de plusieurs exemples non limitatifs de modes de réalisation de l'invention.

Dans ces exemples, les quantités sont exprimées en parties pondérales à moins d'indication contraire.

EXEMPLE 1

On enduit une face d'une pellicule de téréphtalate de polyéthylène ayant une épaisseur d'environ 100 microns, avec une solution de méthyl-éthyl-cétone contenant une résine d'acétate et de chlorure de vinyle (vendue par "Union Carbide" sous la dénomination commerciale de "Vinylite VAGH") dans laquelle est dispersé un pigment dit "OR 572" (vendu sous la dénomination commerciale d'"Unitane" par "American Cyanamide"). Ce pigment contient 83% de TiO_2 et 17% d'un revêtement de surface constitué d' Al_2O_3 et SiO_2 . On utilise trois parties pondérales de pigment dit "OR 572", pour une partie de résine. On sèche la pellicule enduite à une température d'environ 93°C et on obtient un revêtement sec pesant environ 13,3 g/m².

On traite la pellicule ainsi revêtue pour améliorer les caractéristiques hydrophiles ou de mouillabilité de sa surface, en la faisant passer dans une décharge corona.

On enduit ensuite la pellicule avec une couche de silice hydrophile ayant la composition suivante :-

Silice colloïdale dite "Nyacol 2040"	317 g
Silice colloïdale dite "Nalco 1115"	23 g
Protéine "Merck's Silver Protein Mild" à 10% de solides dans l'eau.	20 ml.

Le revêtement sec pèse environ 5,55 g/m².

On laisse durcir la pellicule ainsi enduite pendant plusieurs jours à la température ambiante. On étale ensuite sur la couche de silice hydrophile une émulsion photographique de chlorobromure à fort contraste ayant un rapport chlorure/bromure de 2/1 et un rapport gélatine/argent de 1,2/1. On obtient un revêtement d'argent pesant environ 2,0 g/m².

On expose une feuille mesurant environ 25,4 cm sur 37 cm de la pellicule ainsi obtenue dans un appareil photographique équipé d'un prisme inverseur et on la développe avec un révélateur classique agissant par transfert par diffusion ayant la composition suivante :-

	<u>Ingrédient</u>	<u>Quantité</u>
	Eau déionisée	1000 millimètres
	Sulfite de sodium	80 grammes
15	Hydroquinone	35 grammes
	Thiosulfate de sodium	15 grammes
	Hydroxyde de sodium	28,5 grammes
	Bromure de potassium	2,5 grammes
	Eau contenant 0,5% de benzotriazole	25 millilitres

Après lavage de l'excès d'émulsion avec de l'eau tiède, on obtient sur la feuille une copie positive de l'original.

On plonge ensuite la feuille pendant 25 secondes à la température ambiante dans une solution ayant la composition suivante :

	<u>Ingrédient</u>	<u>Quantité</u>
25	Ferrocyanure de potassium	33,0 grammes
	Chlorure de sodium	17,5 grammes
	Chlorhydrate de 2-benzyl-2-Imidazoline	10 grammes
	Eau déionisée	q.s.p. 1 litre

Cette composition rend l'image d'argent lithographique-ment fonctionnelle, c'est-à-dire réceptrice à l'encre.

On lave la feuille à l'eau pendant 10 secondes, on la sèche, puis on la monte sur une presse à imprimer de type "ATF Chief" avec une solution classique d'encre et d'eau. On obtient plus de 30.000 copies de bonne qualité sans altération de la qualité de l'image.

On utilise un mélange de silices colloïdales de deux tailles différentes pour former le revêtement de silice hydrophile, comme décrit dans la demande de brevet N° 504.244 déposée aux Etats-Unis au nom de Boston et autres.

5 La plupart des silices disponibles dans le commerce sont caractérisées par le fait qu'elles sont sous la forme de petites particules sphériques de taille relativement uniforme. Au moins une silice commerciale, celle vendue sous la dénomination commerciale de "Nyacol 2040" par "Nalco Chemical", consiste en particules
10 qui, au microscope électronique et à fort grossissement, sont en fait de forme irrégulière et s'entremêlent en séchant. On pense que les particules de silice de forme irrégulière produisent des plaques ayant une plus longue durée de vie dans une presse d'impression.

15 Comme le montre cet exemple, on peut fabriquer un grand nombre de copies avant que la plaque ne soit inutilisable. Dans les deux exemples suivants, on modifie les conditions de fabrication afin d'étudier les conséquences sur la durée de vie de la plaque dans une presse d'impression et on cherche à provoquer une
20 inutilisation plus rapide de la plaque. Pour cela, on utilise des revêtements de silice relativement minces, par exemple d'environ 890 mg/m², et une presse plus chargée avec par exemple un couvercle de presse plus épais afin d'augmenter la pression et donc l'usure de la plaque.

25 EXEMPLE 2

On prépare des plaques pour l'impression lithographique en procédant comme dans l'exemple 1 si ce n'est qu'on utilise les pigments de dioxyde de titane suivants dans la couche d'ancrage :

30	<u>Dioxyde de titane</u>	<u>%TiO₂</u>	<u>Oxyde de surface</u>	<u>Nombre de copies obtenues.</u>
	Produit dit "Unitane" ¹ OR 350	97	Al	3000
	" " "Unitane" OR 342	97	Al	2700
	" " "Unitane" OR 560	90	Al, Si	4400

35 (1) "Unitane" est la dénomination commerciale d'un produit vendu par "American Cyanamide Co".

EXEMPLE 3

On procède comme décrit dans l'exemple 2 si ce n'est qu'on utilise une autre série de pigments. On obtient les résultats suivants :

5	Dioxyde de titane ¹	%TiO ₂	Oxyde de surface	Nombre de copies obtenues
	Produit dit "Unitane" OR 560	90	Al, Si	5000
	" " "Tronox" OR 813	87	Al, Si	4500
	" " "Unitane" OR 572	85	Al, Si	6000

(1) "Unitane" est la dénomination commerciale d'un produit vendu par "American Cyanamide Co".

"Tronox" est la dénomination commerciale d'un produit vendu par "Kerr MacGee Chem.".

EXEMPLE 4

On prépare des plaques en procédant comme décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on modifie le poids du revêtement de silice, et on tire à la presse une série de copies à partir de ces plaques.

Dans la première série, on remplace le produit dit "Hyacol 2040" par du "Nalcoag 1050" dénomination commerciale d'une silice colloïdale ayant des particules sphériques, et le pigment de dioxyde de titane dit "Unitane OR 572" par celui dit "Unitane OR 560. On obtient les résultats suivants :

25	Poids du revêtement de silice mg/m ²	Durée de vie dans la presse, Nombre de copies
	656	4.000
	1320	6.000
	3473	11.000
	3580	11.000
30	5053	9.000
	6655	2.000

Dans la deuxième série, on procède exactement comme décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on fait varier les poids du revêtement de silice. On obtient les résultats suivants :

	Poids du revêtement de silice mg/m ²	Durée de vie dans la presse, Nombre de copies.
	1634	8.500
5	2505	17.000
	3957	22.000
	5258	36.000
	5892	25.000
	7645	4.000
10	9580	3.000

On observe que lorsqu'on enduit la couche d'ancrage avec une mince couche de silice (environ 1g/m²), la plaque obtenue ne permet de fabriquer qu'un faible nombre de copies, c'est-à-dire que sa durée d'utilisation dans la presse est courte. Ceci n'est pas surprenant, car la couche d'ancrage n'est pas plate et présente sous un fort grossissement des creux et des bosses. Par contre la couche de silice est plane et est donc épaisse dans certaines zones et très mince dans d'autres. Les zones où la couche est mince sont donc vite usées ou abrasées.

On obtient de même de très mauvais résultats pour la durée de vie de la plaque dans la presse lorsqu'on utilise des revêtements de silice très épais (pesant environ 6 g/m² ou plus). En effet, ces revêtements sèchent alors en se craquelant à la façon de la boue et la silice se met sous forme de poudre qu'on enlève facilement par simple brossage avec la main.

A l'inverse, on obtient une couche hydrophile dense, dure et cohérente avec des revêtements de silice pesant environ 2,5-5,5 g/m² et c'est pour ces valeurs qu'on observe la plus grande différence dans l'interaction de la silice colloïdale et du pigment de dioxyde de titane à surface traitée. Dans le dernier exemple où on utilise de la silice non sphérique et un dioxyde de titane qui a un très fort pourcentage de silice en surface, on observe une durée de vie de la plaque dans la presse qui est trois fois supérieure à celle obtenue avec des particules sphériques classiques, même avec des pigments contenant un peu de silice en surface. Ceci permet de fabriquer une plaque d'impression à un prix de revient équivalent à celui des plaques classiques et qui possède en outre l'avantage d'être très solide et d'être capable de fournir de bonnes copies qui se mesurent par dizaines de

milliers. De plus, aucune modification notable n'est apportée par les silices utilisées dans la couche hydrophile, c'est-à-dire que l'aspect et la qualité de l'image ne sont pas affectés.

EXEMPLE 5

5 Un inconvénient d'une plaque blanche (obtenue lorsqu'on utilise du dioxyde de titane seul dans la couche d'ancrage) est que lorsqu'on la recouvre d'une émulsion photographique et qu'on l'expose, la diffusion de la lumière est grande ce qui diminue la qualité de résolution de l'image photographique. Une
10 façon simple d'améliorer la résolution de l'image sans accroître la complexité de la plaque est d'incorporer un colorant ou du noir de carbone à la couche d'ancrage.

 Dans cet exemple, on procède comme décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on ajoute 1 gramme de noir de carbone dit
15 "Sterling R" pour 90 grammes de pigment de dioxyde de titane et qu'on mélange.

 Sur la plaque ainsi fabriquée, on obtient une image noire sur un fond gris. Le fond gris a une densité optique réfléchie de 0,52 alors qu'un fond blanc a une densité optique réfléchie de
20 0,10. Le résultat est un fond anti-halo qui nécessite une augmentation du temps d'exposition de 40% par rapport à la plaque blanche, mais améliore notablement la résolution de l'image.

EXEMPLE 6

 On procède comme décrit dans l'exemple 5 si ce n'est
25 qu'on remplace le noir de carbone par un colorant rouge (soluble dans la méthyl-éthyl-cétone et insoluble dans l'eau). On obtient une plaque qui porte une image noire sur un fond rose. Le colorant utilisé est vendu sous la dénomination commerciale de "Celliton" Fast Pink RF-HT par "GAF Corporation" mais on peut uti-
30 liser tout colorant insoluble dans l'eau et absorbant la lumière pour laquelle est sensibilisée une émulsion orthochromatique (bleu et vert). La durée d'exposition nécessaire ici est presque double de celle requise pour la plaque blanche et le pouvoir de résolution est à peu près égal à celui du fond gris.

35 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées, et sans qu'on s'écarte pour cela du cadre de l'invention.

-REVENDICATIONS-

- 1.- Feuille réceptrice à surface hydrophile pour la photolithographie comprenant un support enduit d'une couche d'ancrage à base de dioxyde de titane et sur ladite couche d'ancrage une couche hydrophile contenant de la silice colloïdale hydrophile, caractérisée en ce que ladite couche d'ancrage comprend du dioxyde de titane cristallin rutil dont la surface a été traitée par un oxyde de façon à former un revêtement égal à au moins environ 10% du poids de dioxyde de titane, la majeure proportion dudit revêtement de surface étant de l'oxyde de silicium.
- 2.- Feuille réceptrice suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de silice est constituée de particules de silice sensiblement non sphériques.
- 3.- Feuille réceptrice suivant l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que le revêtement de surface représente au moins environ 15% du poids de dioxyde de titane.
- 4.- Feuille réceptrice suivant l'une des revendications 1, 2, 3 caractérisée en ce que la couche d'ancrage contient un colorant.
- 5.- Feuille réceptrice suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le colorant est du noir de carbone.
- 6.- Plaque photosensible pour l'impression photolithographique susceptible d'être impressionnée suivant le procédé de transfert par diffusion de sel d'argent, caractérisée en ce qu'elle comprend une feuille réceptrice telle que décrite dans l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, revêtue d'une couche photosensible contenant une émulsion d'halogénure d'argent.
- 7.- Plaque pour l'impression lithographique préparée suivant le procédé de transfert par diffusion de sel d'argent caractérisée en ce qu'elle est constituée par la feuille réceptrice décrite dans l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, la couche hydrophile de silice colloïdale comportant des zones d'image réceptrices à l'encre qui contiennent de l'argent métallique, ledit argent métallique ayant été placé sur ladite couche hydrophile par le procédé de transfert par diffusion du sel d'argent de façon à former une image.